

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-215905

(43)Date of publication of application : 27.08.1993

(51)Int.Cl.

G02B 1/10

(21)Application number : 03-055987

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 27.02.1991

(72)Inventor : KONO SHIGETOSHI

## (54) OPTICAL MEMBER WITH WATER REPELLENT THIN FILM AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a repellent thin film being excellent in durability on an optical member by heating and evaporating a specific organic silicone compound under a vacuum, allowing it to adhere onto an optical substrate, and forming the thin film.

CONSTITUTION: An organic silicone compound shown by a formula is heated and evaporated under a vacuum, allowed to adhere onto an optical substrate, and a thin film is formed on this optical substrate. In the formula, (p) denotes an integer of  $\geq 1$ . Film thickness of this thin film is varied fundamentally by depending on an evaporation quantity of the organic silicone compound shown by the formula. Accordingly, by controlling the film thickness by angstrom order, a thin film having satisfactory water repellency can be obtained, therefore, for instance, by diluting the organic silicone compound by dissolving it in a solvent, it is desirable to control exactly its evaporation quantity. Also, it is desirable that a refractive index of the thin film is 1.30-1.37, and also, the film thickness is 1-50 angstroms.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-215905

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 2 B 1/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 7820-2K

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-55987

(22)出願日

平成3年(1991)2月27日

(71)出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72)発明者 河野 重利

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74)代理人 弁理士 塩澤 寿夫

(54)【発明の名称】 撥水性薄膜を有する光学部材及びその製造方法

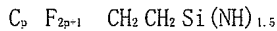
(57)【要約】

【目的】 光学部材に耐水性に優れた撥水性薄膜を形成する方法及び耐水性に優れた撥水性薄膜を有する光学部材を提供する。

【構成】  $n\text{-CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$  等の単位式  $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH})_{1.5}$  (ただし、 $p$ は1以上の整数である)で表される有機ケイ素化合物を真空下、加熱蒸発させ、光学基板上に付着させて、この光学基板上に薄膜を形成することを含み、薄膜を有する光学部材の製造方法。上記有機ケイ素化合物を用いて真空蒸着法により形成した薄膜を有する光学部材。特に、薄膜の屈折率が1.30～1.37であり、かつ膜厚が1～50オングストロームである光学部材。

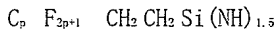
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記単位式 (I) :



(ただし、pは1以上の整数である) で表わされる有機ケイ素化合物を真空下、加熱蒸発させ、光学基板上に付着させて、この光学基板上に薄膜を形成することを含む、薄膜を有する光学部材の製造方法。

【請求項2】 下記単位式 (I) :



(ただし、pは1以上の整数である) で表わされる有機ケイ素化合物を用いて真空蒸着法により形成した薄膜を有する光学基板からなる光学部材。

【請求項3】 薄膜の屈折率が1.30~1.37であり、かつ膜厚が1~50オングストロームである請求項2記載の光学部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐久性に優れた撥水性薄膜を有する光学部材及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 レンズ等の光学部材に施された反射防止膜である蒸着膜は、一般に  $ZrO_2$ 、 $SiO_2$  などの無機酸化物より形成されている。そのため、汗、指紋などによる汚れが付着しやすく、且つこれらの汚れを除去することが困難であった。これらの問題を解決する方法として例えば、特開昭60-221470号公報には、パーフルオロアルキル基置換アンモニウムシランの希釈溶液に樹脂(光学基板)を浸漬硬化又は塗布硬化させて撥水膜を形成する方法が開示されている。また特開昭62-148902号公報にはパーフルオロアルキル基置換アンモニウムシランの希釈溶液に樹脂(光学基板)を浸漬硬化又は塗布硬化させて薄膜を形成する方法が開示されている。

## 【0003】

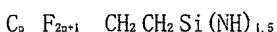
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開昭60-221470号公報、特開昭62-148902号公報に開示されている方法により形成した薄膜の撥水性能は耐久性に乏しく、使用とともに撥水性能が大きく低下するという欠点を有していた。

【0004】 そこで本発明の目的は、眼鏡レンズ等の光学部材に、耐久性に優れた撥水性薄膜を形成する方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、耐久性に優れた撥水性薄膜を有する光学部材を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は下記単位式

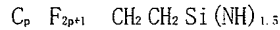
(I) :



(ただし、pは1以上の整数である) で表わされる有機ケイ素化合物を真空下、加熱蒸発させ、光学基板上に付

着させて、この光学基板上に薄膜を形成することを含む、薄膜を有する光学部材の製造方法に関する。

【0006】 さらに、本発明の別の態様は、下記単位式 (I) :



(ただし、pは1以上の整数である) で表わされる有機ケイ素化合物を用いて真空蒸着法により形成した薄膜を有する光学基板からなる光学部材に関する。

【0007】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いる単位式 (I) で表わされる有機ケイ素化合物において、pは好ましくは1~20、より好ましくは1~10である。又、単位式 (I) で表わされる有機ケイ素化合物を以下に例示する。

【0008】  $n-CH_3 CH_2 CH_2 Si(NH_2)_3$ 

n-トリフロロ (1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) プロピルシラザン

$n-C_3F_7 CH_2 CH_2 Si(NH_2)_3$

n-ヘプタフロロ (1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) ペンチルシラザン

20  $n-C_4F_9 CH_2 CH_2 Si(NH_2)_3$

n-ノナフロロ (1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) ヘキシルシラザン

$n-C_6F_{13} CH_2 CH_2 Si(NH_2)_3$

n-トリデオフロロ (1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) オクチルシラザン

$n-C_8F_{17} CH_2 CH_2 Si(NH_2)_3$

n-ヘプタデカフロロ (1, 1, 2, 2-テトラヒドロ) デシルシラザン

【0009】 上記化合物は、単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

【0010】 本発明の製造方法は、レンズ等の光学部材のコーティング用に一般に用いられている真空蒸着装置を用いて行うことができる。以下、製法の一例を示す。

【0011】 有機ケイ素化合物 (I) を真空下、加熱蒸発させて光学基板上に薄膜を形成する。この薄膜の膜厚は、基本的には有機ケイ素化合物 (I) の蒸発量に依存して変化する。本発明では、薄膜の膜厚をオングストロームオーダーで制御することにより、良好な撥水性を有する薄膜を得ることができるから、有機ケイ素化合物

40 (I) の蒸発量をより正確に調節することが好ましい。そこで、この蒸発量をより正確に調節する目的で、有機ケイ素化合物 (I) を、例えばキシリレンヘキサフロライド、トリクロロモノフルオロメタン等のフッ素系溶媒に溶解して使用することができる。有機ケイ素化合物

(I) を希釈することで、蒸発量を精密に調節でき、その結果、目的とする薄膜を容易に得ることができる。溶液中の有機ケイ素化合物 (I) の濃度は、上記の目的を果たせば特に制限はなく、有機ケイ素化合物 (I) の種類及び所望の薄膜等により適宜決めることができる。

50 【0012】 上記有機ケイ素化合物溶液は、適当な容器

に入れ、加熱蒸発させる。特に好ましい容器は、多孔性材料であり、この多孔性材料に上記溶液を含浸させ、加熱することにより適度が蒸着速度を得ることが可能である。多孔性材料は、より具体的には銅などの熱伝導性の高い金属粉末を焼結した焼結フィルターを用いることが好ましい。又、多孔性材料は、適度な蒸着速度を得るという観点からそのメッシュを40～200ミクロン、好ましくは、80～120ミクロンとすることが適当である。

【0013】又、有機ケイ素化合物(I)溶液を含む容器の加熱温度は、200～300℃、好ましくは200～240℃とすることが適当な蒸着速度を得るという観点から好ましい。

【0014】真空蒸着装置内の真空度は、 $10^{-3}$ ～ $10^{-5}$  Torr、好ましくは $5 \times 10^{-3}$ ～ $5 \times 10^{-4}$  Torr とすることが適当な蒸着速度を得るために適当である。

【0015】尚、蒸着速度は $1 \times 10^{-3}$  mg/cm<sup>2</sup> 秒～ $1 \times 10^{-5}$  mg/cm<sup>2</sup> 秒の範囲に調節することが均一な薄膜を得る上で好ましく、上記諸条件を調整することで、この範囲の蒸着速度を得ることができる。

【0016】蒸発した有機ケイ素化合物(I)は、真空蒸着装置内の光学基板上に付着して薄膜を形成する。

【0017】本発明の方法によれば、従来法では困難であった薄膜の屈折率及び膜厚を自由に制御することができる。即ち、薄膜の屈折率を制御することで撥水性の強弱をコントロールできる。又、膜厚を制御することで撥水性の強弱と反射防止特性の低下を防止(干渉色の変化防止)することができる。

【0018】上記の観点に基いて、本発明では、屈折率が1.30～1.37( $\lambda=633$ nm)であり、かつ膜厚が1～50オングストロームの撥水性薄膜を有する光学部材を提供することができる。従来方法では屈折率と膜厚の両者をこの範囲にすることはほとんど不可能であった。

【0019】尚、本発明において光学部材とは、眼鏡レンズのみならず、カメラレンズ、ワードプロセッサーのディスプレイ等に付設する光学フィルター、自動車の窓ガラス等に用いられる広義の光学部材を意味する。

【0020】本発明に用いる光学基板としては、メチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレートと1種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、ジエチレングリコールビスア릴カーボネート単独重合体、ジエチレングリコールビスア릴カーボネートと1種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、イオウ含有共重合体、ハロゲン含有共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、不飽和ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタンなどのプラスチック製光学基板、あるいは無機ガラス製光学基板などが挙げられる。

【0021】さらに、これら基板上にハードコード層や

反射防止膜を有するものも光学基板に含める。従って、光学基板としては、上記基板素材のみの基板、基板素材上にハードコート層又は反射防止膜を設けた基板、さらには基板素材上にハードコート層を設け、このハードコート層上に反射防止膜を設けた基板の4種を例示することができる。

【0022】尚、反射防止膜(蒸着膜)とは、例えばレンズ等の光学基板表面を反射を減少させるために設けられたZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などから形成される単層または多層膜またCrO<sub>2</sub>などの着色膜のことをいい、これらは真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などにより形成される。

【0023】又、ハードコート層としては、有機ケイ素化合物、アクリル化合物等を含んだ硬化膜を例示できる。

【0024】

【発明の効果】本発明は、有機ケイ素化合物については知られていない真空蒸着法を用いて、耐久性に優れた撥水性薄膜を有する光学部材を提供する。さらに、本発明では、従来困難であった撥水性薄膜の屈折率及び膜厚を適宜制御することができ、所望の撥水性を有する光学部材を提供できる。さらに、反射防止膜を有する光学部材については色設定が難かしい反射防止膜の干渉色を変化させることなく、容易に撥水性を付与することもできる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0026】1. 撥水处理剤の調製

単位式  $C_6F_{2n+1}CH_2CH_2Si(NH)_{1.5}$  で表される化合物をm-キシレンヘキサクロライドで3重量%に希釈した溶液(商品名:KP-801, 信越化学工業(株))を撥水处理剤とした。

【0027】2. 反射防止膜付プラスチックレンズの作成

プラスチックレンズとして、ジエチレングリコールビスア릴カーボネート重合体系プラスチックレンズ(HOYA(株)製Hi-Lux、屈折率1.499度数0.00)を用い、このプラスチックレンズ上に先ず真空蒸着法(真空度 $2 \times 10^{-5}$  Torr)により二酸化ケイ素からなる下地層[屈折率1.46、膜厚0.5 $\lambda$ ( $\lambda$ は550nmである)]を形成した。次にこの下地層の上に、プラスチックレンズを加熱した状態でプラスチックレンズに酸素イオンビームを照射するイオンビームアシスト法にて二酸化チタンからなる層(膜厚0.06 $\lambda$ )、真空蒸着法にて二酸化ケイ素からなる層(膜厚0.12 $\lambda$ )、さらにイオンビームアシスト法にて二酸化チタンからなる層(膜厚0.06 $\lambda$ )よりなる3層等価膜である第1層[屈折率1.70、膜厚0.24 $\lambda$ ]を形成した。次にこの第1層の上に、プラスチックレンズを加熱した状態でプラスチック

レンズに酸素イオンビームを照射するイオンビームアシスト法により二酸化チタンからなる第2層（屈折率2.40、膜厚0.5 $\mu$ m）を形成した。次にこの第2層の上に、真空蒸着法（真空度 $2 \times 10^{-5}$  Torr）により二酸化ケイ素からなる第3層（屈折率1.46、膜厚0.25 $\mu$ m）を形成して、反射防止膜付きプラスチックレンズを得た。このレンズの視感反射率は0.4%であった。

### 【0028】3. 物性評価

#### (1) 水に対する静止接触角

接触角計（協和界面科学（株）製品、CA-D型）を使用し、室温下で直径1.5mmの水滴を針先に作り、これをレンズの凸面の最上部に触れさせて、液滴を作った。この時に生ずる液滴と面との角度を測定し静止接触角とした。

#### 【0029】(2) 視感反射率（片面）

日立製作所製U3410型自記分光高度計を用い視感反射率を測定した。

#### 【0030】(3) 外観

目視にて干渉色の色ムラ及び干渉色変化があるかどうかを肉眼で調べた。（眼鏡レンズとして使用できる外観かどうかを調べた）

#### 【0031】(4) 耐久性

セーム皮を25℃の水に5分間浸漬し、その後空気中に取出した。このセーム皮で500gの荷重をかけて撥水膜を有するプラスチックレンズ表面を500回擦り、その後(1)で記述した同じ方法で水に対する静止接触角を測定した。

#### 【0032】(5) 薄膜の膜厚測定

エリプソメトリー（偏光反射解析法）で測定した。

溝尻光学製、エリプソメーター

$\lambda = 633\text{nm}$  (He-Neレーザ)

#### 【0033】(6) 膜屈折率の測定

エリプソメトリー（偏光反射解析法）で測定した。

溝尻光学製、エリプソメーター

$\lambda = 633\text{nm}$  (He-Neレーザ)

#### 【0034】実施例1

前記撥水处理剤を0.20mlしみ込ませたステンレス製焼

結フィルター（メッシュ80～100ミクロン、18 $\phi$ ×3mm）を真空蒸着装置内にセットし、250℃に加熱した。装置の真空度は $10^{-4}$  Torrとした。上記条件で前記プラスチックレンズに成膜を行なった。

【0035】その結果、膜厚300 $\text{\AA}$ ストローム、膜屈折率1.35を有する薄膜が形成された。その水接触角は110°であった。視感反射率は0.4%と処理前の反射防止膜の視感反射率と変わらず、干渉色の色ムラ干渉色変化は見られず、耐久性も良好であった。

#### 【0036】実施例2～4

前記撥水处理剤を0.16ml（実施例2）、0.24ml（実施例3）、0.18ml（実施例4）にした以外は、すべて実施例1と同様に行なった。その結果、表1に示すように実施例1同様に優れた物性をもつ薄膜が形成された。

#### 【0037】比較例1

実施例1と同様な反射防止膜付プラスチックレンズに撥水处理剤（実施例1と同様）を0.5cm/秒の引き上げ速度で浸漬塗布した。塗布後50℃、1時間の条件で加熱処理を行ないレンズ上に薄膜を作成した。膜屈折率は1.33であり、膜厚は100 $\text{\AA}$ ストロームであった。その結果、表1に示すように水接触角は110°であったが、反射防止特性が低下し、耐久性が水接触角が67°と落ち、更に干渉色色ムラ、干渉色変化が見られ、さらに反射防止膜の反射特性を低下させるものであった。

#### 【0038】比較例2

撥水处理剤の濃度を0.01重量%にした以外は比較例1と同様に行なった。その結果、表1に示すように、反射防止膜の反射特性が低下せず、干渉色色ムラ、干渉色変化が見られなかったが、水接触角が83°と低く、さらに耐久性（水接触角60°と低いものであった。

#### 【0039】参考例1

撥水处理剤にて処理せず、実施例1と同様の反射防止付プラスチックレンズの水接触角について測定した。その結果、水接触角が7°であった。

#### 【0040】

#### 【表1】

	薄膜の膜厚 (Å)	薄膜の屈折率 ( $\lambda = 633\text{nm}$ )	視感反射率 (%)		水に対する 静止接触角 (度)	耐久性* (水に対する 静止接触角)	外 観
			形成前	形成後			
実施例 1 (真空蒸着)	25	1.35	0.4	0.4	111	98 (13)	良 好
実施例 2 (真空蒸着)	5	1.35	0.4	0.4	105	95 (10)	良 好
実施例 3 (真空蒸着)	50	1.35	0.4	0.4	112	100 (12)	良 好
実施例 4 (真空蒸着)	10	1.36	0.4	0.4	108	97 (11)	良 好
比較例 1 (ディップ方式)	100	1.34	0.4	0.8	111	68 (33)	干渉色変化 干渉色ムラ
比較例 2 (ディップ方式)	30	1.28	0.4	0.4	83	50 (33)	良 好
参考例 1	-	-	0.4	-	7	-	-

\* 水に対する静止接触角の実測値及びカッコ内に擦り試験前後の差を示す。